

SHEET FOR INK JET RECORDING

Patent Number: JP2001150795
Publication date: 2001-06-05
Inventor(s): KOIKE KAZUYUKI; KOBAYASHI TAKASHI
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: JP2001150795
Application Number: JP19990334476 19991125
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sheet for ink jet recording, which is prominent in surface glossiness and capable of forming an image, excellent in ink absorbing property, high in resolution, provided with a high resistance to light without generating any discoloring or fading, and prominent in a resistance to water.

SOLUTION: The sheet for ink jet recording is provided with a coloring material image receiver layer containing an inorganic pigment fine particle, a water-soluble resin, a crosslinking agent, capable of crosslinking the water-soluble resin, and polyamidin on the substrate of the same. The coloring material receiver layer is preferable to have a status, obtained by a method wherein a coloring receiver layer coating liquid, containing the inorganic pigment fine particle and the water-soluble resin, is applied on the substrate and the crosslinking agent solution, containing the water-soluble resin, the crosslinking agent capable of crosslinking the water soluble resin and polyamidin, is given on the coloring material receiver layer coating liquid applied layer before the applied layer shows a falling rate drying speed on the way of drying of the applied layer and, thereafter, the applied layer, on which the crosslinking agent solution is given, is crosslinked. The crosslinking agent is preferable to have a status of a boron compound while the inorganic pigment fine particle is preferable to have the status of a fine silica particle.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-150795

(P2001-150795A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマート*(参考)

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-334476

(22) 出願日 平成11年11月25日(1999. 11. 25)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小池 和幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H086 BA15 BA31 BA33 BA34 BA35
BA41

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 表面光沢性に優れ、インク吸収性が良好で高解像度の画像を形成でき、しかも、その形成画像が、変色や褪色を生じない高い耐光性を有し、かつ耐水性にも優れるインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に、無機顔料微粒子と水溶性樹脂と該水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤とポリアミジンとを含む色材受像層を有するインクジェット記録用シート。色材受容層が、支持体上に無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含む色材受容層塗布液を塗布し、該塗布層の乾燥途中であって塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記塗布層に水溶性樹脂を架橋させうる架橋剤とポリアミジンとを含有する架橋剤溶液を付与した後、該架橋剤溶液を付与した塗布層を架橋させて得られる態様が好ましい。架橋剤がホウ素化合物である態様、無機顔料微粒子がシリカ微粒子である態様が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤と、ポリアミジンとを含むことを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】 色材受容層が、支持体上に無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含有する色材受容層塗布液を塗布し、形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に水溶性樹脂を架橋せしめる架橋剤とポリアミジンとを含有する架橋剤溶液を付与した後、該架橋剤溶液を付与した塗布層を架橋させて得られる請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 架橋剤が、ホウ素化合物である請求項1又は2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 無機顔料微粒子が、その平均一次粒子径が20nm以下のシリカ微粒子である請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項5】 水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールである請求項1から4のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項6】 無機顔料微粒子(i)と水溶性樹脂(p)との含有比(i:p/重量比)が、1.5:1~10:1である請求項1から5のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項7】 色材受容層の空隙率が、40~80%である請求項1から6のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液状インクを用いるインクジェット記録に適した記録材に関し、詳しくは、インク受容性能に優れた記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、また、それぞれの情報システムに適した記録方法及び装置も開発され、採用されている。このような記録方法の中で、インクジェットあるいはプロッタを用いたインク記録、及び溶解型色材あるいは昇華型色材を用いた感熱転写記録においては、使用する装置が軽量化とコンパクト化され、騒音もなく、操作性、保守性にも優れたものとなっている。さらに、このような記録方法で使用される装置はカラー化も容易であることから、近年では広く使用されている。また、従来の電子写真方式においてもカラー化が進み、高解像度でフルカラーのプリンタや複写機が開発され、商品化されてきている。前記インクジェット方式は、インク記録用シートの表面に液状の微粒滴を吐出させて画像を形成する方法である。

【0003】インクジェット記録に用いられる記録用シートとしては、不透明なシートのみならず、透明シートに対する要望も高く、多くはシート表面に色材受容(吸収)層が設けられた形態の透明フィルムが用いられている。この具体的な用途は、OHPフィルム、バックライトディスプレイ用フィルム及び第二原図用フィルム等である。

【0004】インクジェット記録により画像を記録、形成する透明な記録用シートとしては、特に高い透明性(光透過性)を要し、形成する画像の色相、彩度、明度、表面光沢性に優れ、かつインク(色材)が記録用シートの表面に強固に接着していることが要求される。また、高精細な画像を形成する観点からは、液状インクを高速に吸収することができ、インクしみやインク溜まりを生じないこと等が要求される。

【0005】即ち、インクジェット記録用シートは、(1)高い透明性を有し、かつその記録面が高い光沢を有すること、(2)色材受容層が強固で、ひび割れ等を生じ外観を損なわないこと、(3)インク吸収性が高く、インクしみやインク溜まりを生じず、高解像度な画像が形成できること、(4)印字(記録)濃度が高く、その記録画像が太陽光や蛍光灯下で変色や褪色を生じないこと、(5)形成した画像が耐水性に優れること、等の優れたインク受容性能を有していることが必要である。近年、このようなインクジェット記録用シートを提供すべく種々の検討がなされており、様々な技術が提案されている。例えば、以下の通りである。

【0006】特開平2-276670号公報及び特開昭3-281383号公報では、擬ペーマイト微粒子から形成された細孔を有する色材受容層を備えた記録用シートが、また、特開平61-53598号公報では、支持体と該支持体上に設けられた合成シリカ、屈折率1.44~1.55の微粒子及び水溶性樹脂よりなる透明層を備えた記録用シートが、開示されている。これらの記録用シートは、インキ吸収性は向上するものの、前者では、屈折率が1.65と高く、十分な透明度が得られず、後者では、合成シリカが数100nmの粒径の二次粒子を形成しやすく、該二次粒子が光を散乱して光透過性が低下するという欠点がある。

【0007】ここで、支持体として高光沢の不透明支持体を用いた場合には、印画画像を印画側から観察できる所謂反射型の記録シートを形成することができる。インクジェット記録用の、不透明支持体を用いた記録シートは、既述の透明シートの場合と同様、画像の色相、彩度、明度、表面光沢性に優れ、色材がシート表面に強固に接着すること、さらに高精細な画像を得る点からインクしみやインク溜まりのないインク吸収性にも優れることが要求される。即ち、反射型記録用シートの場合においても、色材受容層自体が十分な透明性を有していることが重要であり、透明性が低いと画像の鮮やかさが低下

し、くすみのある画像しか得られないという問題を生ずる。

【0008】特開平7-276789号公報では、無機顔料微粒子及び水溶性樹脂より形成された、高い空隙率を持つ三次元構造を有する色材受容層が、支持体上に設けられた記録用シートが提案されている。この構成によれば、前記インク吸収性が向上し、混色滲みが十分に抑制され、解像度の高い画像を得ることができるとされている。この色材受容層は、一般に、小粒径の粒子を多量に含有させて形成できるが、層形成のバインダー量を空隙が形成できるように少なくする必要があるため、塗布層を急激に乾燥させると、ひび割れが発生し、色材受容層の透明性及び外観が損なわれるといった欠点がある。

【0009】インク受容層のひび割れを防止する方法として、特開平9-109545号公報では、塗布液のバインダーの粘度を比較的高くする方法が提案されているが、この方法では、作業性の低下や塗布ムラが発生する等のおそれがあり、実用上有効であるレベルには至っていない。また、特開平7-76161号公報、同10-119423号公報では、無機粒子、ポリビニルアルコール(PVA)、ホウ酸若しくはホウ酸塩よりなる塗布液を用いるひび割れ防止方法が開示されているが、この方法の場合、塗布液の粘度が上昇し作業性の低下が大きく、液の経時安定性にも問題があり、実用上有効なレベルには至っていない。

【0010】特開平9-254525号公報では、水溶性樹脂としてポリビニルアルコール(PVA)、媒染剤としてポリビニルアミジンを含有する塗布液により形成された色材受容層を有する記録シートが開示されている。しかし、前記PVA及び媒染剤のみでは十分な耐水性を得ることはできず、実際には製造段階でさらにアルデヒド系化合物を配合し、PVAと媒染剤との間で架橋構造を形成させることにより、形成画像の耐水性を向上を図る旨が記載されている。確かに耐水性は向上するものの、十分なインク吸収性と耐水性とを両立するには至っていない。しかも、媒染剤としてポリビニルアミジンを用いているが、あくまでも耐水性向上のみを目的とするものであって、耐光性に関する言及は全くされていない。

【0011】特開平11-28860号公報では、発色性を維持しながら耐水性の向上を図る目的で、インク受容材として、アミジン基を繰り返し構成単位として含む高分子を用いこれを塗布する方法が開示されている。この方法では、確かに画像濃度を損なわずに形成画像の耐水性を向上させることは可能であるが、記録用シートとして不可欠なインク受容性能としては、表面光沢が低く、層内に十分な空隙を有し得ないためインク吸収性に劣り、高精細な画像を形成できない欠点がある。

【0012】特開平8-39927号公報では、紙上に塗布する塗布液として、アミジン基を繰り返し構成単位

として含む水溶性高分子を含む表面塗布剤を用いる方法が開示されている。上記アミジン基を有してなる水溶性高分子を用いることにより、画像濃度を維持しつつ、耐水性と耐光性とを兼ね備えた記録シートとすることが可能であるが、該水溶性高分子よりなる色材受容層の層内に多くの空隙を確保することは困難であり、インク受容する色材受容層の本来の機能である、インク吸収性の点において劣る。即ち、画像を形成するに当り、インク滲みやインク溜まりを十分に防止し、解像度の高い高精細な画像を形成することはできない。また、前記表面塗布剤を単に支持体上に塗布して形成されることから、表面光沢性の点でも十分とはいえない。

【0013】上述の通り、色材受容層が、ひび割れ等の発生がなく強固である一方、透明性と表面光沢性に優れ、かつ良好なインク吸収性を有し高解像度で高濃度な画像が形成できると共に、その形成画像が、太陽光や蛍光灯等の光照射下でも変色や褪色を生じない高い耐光性を有し、耐水性にも優るインクジェット記録用シートは、未だ提供されていないのが現状である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、ひび割れ等の発生がなく強固で、かつ高い表面光沢性を有すると共に、良好なインク吸収性を有し高解像度で高濃度な画像が形成できるインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。また、本発明は、形成された画像が、太陽光や蛍光灯等の光照射下でも変色や褪色を生じない高い耐光性を有し、耐水性にも優れるインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、インク受容層のインク受容性能に関し鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。即ち、(1) 色材として用いる染料は、一般にアニオン性であるため、媒染剤には画像の堅牢性向上の目的でカチオン性ポリマーが用いられているが、単にカチオン性ポリマーを用いるのみでは、画像の耐水性の点では完全とはいえない、(2) 媒染剤として用いるカチオン性ポリマーは、紫外線を含む太陽光や蛍光灯に対する画像部の耐光性の低下を促進し、紫外線吸収剤や酸化防止剤を含有するのみでは十分な耐光性が得られない、(3) 色材受容層の形成に際し、塗布液を単に塗布するのみでは光沢が損なわれ、光沢性を考慮してレジコート紙等を用いると逆にインク吸収性が損なわれ、これらの両立は困難である、といった傾向にある。

【0016】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋しうる架橋

剤と、ポリアミジンとを含むことを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0017】<2> 色材受容層が、支持体上に無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含有する色材受容層塗布液を塗布し、該塗布層の乾燥途中であって塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記塗布層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤とポリアミジンとを含有する架橋剤溶液を付与した後、該架橋剤溶液を付与した塗布層を架橋させて得られる前記<1>に記載のインクジェット記録用シートである。

【0018】<3> 架橋剤溶液の付与量が、架橋剤換算で $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である前記<2>に記載のインクジェット記録用シートである。

<4> 架橋剤が、ホウ素化合物である前記<1>～<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<5> 前記ホウ素化合物が、ホウ酸又は硼砂である前記<4>に記載のインクジェット記録用シートである。

【0019】<6> 無機顔料微粒子が、その平均一次粒子径が 20 nm 以下のシリカ微粒子である前記<1>～<5>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<7> 水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールである前記<1>～<6>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0020】<8> 無機顔料微粒子(i)と水溶性樹脂(p)との含有比(i:p/重量比)が、 $1.5:1 \sim 10:1$ である前記<1>～<7>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<9> 色材受容層の空隙率が、 $40 \sim 80\%$ である前記<1>～<8>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用シートにおいては、支持体上の色材受容層が、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤と、ポリアミジンとを含んで構成される。以下、本発明のインクジェット記録用シートについて説明する。

【0022】本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に少なくとも色材受容層を有してなり、該色材受容層が、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤と、ポリアミジンとを含むことを特徴とし、必要に応じて、さらに耐光性向上剤等の他の成分を含んでもよい。また、前記色材受容層は、後述の支持体上に、無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含有する色材受容層塗布液を塗布し、該塗布層の乾燥途中であって塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記塗布層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤とポリアミジンとを含有する架橋剤溶液を付与した後、該架橋剤溶液を付与した塗布層を架橋させて硬化した層であるこ

とが好ましい。

【0023】(無機顔料微粒子)無機顔料微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、白雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ベーマイト、擬ベーマイト等を挙げることができる。透明性を低下させない点から、その屈折率が $1.40 \sim 1.60$ のものが好ましく、 1.45 付近にあるものがより好ましい。中でも、シリカ微粒子が特に好ましい。また、無機顔料微粒子の平均一次粒子径としては、 20 nm 以下が好ましく、 10 nm 以下がより好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ が最も好ましい。

【0024】シリカ粒子は、表面のシラノール基による水素結合により粒子同士が附着しやすい為、上記のように平均一次粒子径が特に 10 nm 以下の場合に特に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性が向上する。シリカ粒子は製造法により、湿式法粒子と乾式法粒子とに大別される。湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方の乾式法は、ハロゲン化ケイ素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークにより加熱還元酸化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)で無水シリカを得る方法が主流である。これらの方法で得られる含水シリカ及び無水シリカは、表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、それぞれ異なった性質を示すが、無水シリカ(無水珪酸)の場合には、特に空隙率が高い三次元構造を形成し易く好ましい。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、表面のシラノール基の密度が $5 \sim 8 \text{ 個/nm}^2$ で多く、微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方、無水シリカの場合には、 $2 \sim 3 \text{ 個/nm}^2$ であり少ないことから粗な軟凝集(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0025】透明性の観点から、シリカ微粒子に組合わせる樹脂の種類が重要であり、無水シリカを用いる場合には、前記水溶性樹脂としては、光透過性の点で、ポリビニルアルコール(PVA)が好ましく、中でも、低ケン化度のPVAが好ましく、ケン化度が $70 \sim 90\%$ のPVAが最も好ましい。前記PVAは、構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ粒子表面のシラノール基が水素結合を形成して、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成し易くし、これにより、空隙率の高い構造の色材受容層が形成されと考えられる。このようにして得た多孔質層はインクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、且つインクにじみやインク溜まりの無い精細な記録が可能であるばかりでなく、感熱記録における色材、そして電子写真記録におけるトナーを強固に接着できる。

この理由は、色材やトナーが多孔質層の細孔内に浸透し、その結果として三次元網目構造に起因する形状的なアンカー効果が発生し、これにより色材等を強固に固定する為であると理解される。また、無機顔料微粒子の割合が多くなる為、耐熱性が高く電子写真記録に於ける耐エンボス性も高いという特徴がある。

【0026】無機顔料微粒子（好ましくはシリカ微粒子； i ）と水溶性樹脂（ p ）との含有比〔PB比（ i ： p ）：水溶性樹脂1重量部に対する無機顔料微粒子の重量〕は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位重量当り）が大きくなる。具体的には、前記PB比（ i ： p ）としては、1.5：1～10：1が好ましい。前記PB比が10：1を超える、即ち、PB比が大きくなりすぎると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じ易くなることがあり、1.5：1未満、即ち、PB比が小さすぎると、空隙が樹脂により塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

【0027】特にOHPフィルムのように、記録用シートの画像に手で直接触ることが多い場合には、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、前記PB比としては、5：1以下が好ましく、インクジェットプリンタで高速インク吸収性をも確保する観点からは、2：1以上であることが好ましい。

【0028】例えば、平均一次粒子径が10nm以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比2：1～5：1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔が30nm以下、空隙率が50%以上、細比容積0.5ml/g以上、比表面積が100m²/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0029】（水溶性樹脂）前記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂である、ポリビニルアルコール（PVA）、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等〕、キチン類、及びデンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）；アミド基又はアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド（PAA）、ポリビニルピロリドン（PVP）が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類を挙げることできる。中でも、ポリビニルアルコールが好ましい。

【0030】前記水溶性樹脂の含有量としては、色材受

容層の全固形分重量に対して、9～40重量%が好ましく、16～33重量%がより好ましい。前記含有量が、9未満であると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがあり、40重量%を超えると、空隙が樹脂により塞がれ易くなる結果、空隙率が減少しインク吸収性が低下することがある。

【0031】（架橋剤）本発明の記録用シートの色材受容層は、無機顔料微粒子及び水溶性樹脂を主成分とする層（多孔質層）に、架橋剤及び媒染剤が付与され、該架橋剤により水溶性樹脂が硬化した層である。架橋剤の付与は、上記多孔質性色材受容層を形成する塗布液（色材受容層用塗布液）が塗布されると同時に、あるいは色材受容層用塗布液を塗布得して形成された塗布層が、減率乾燥速度を示すようになる前に行われることが好ましい。この操作により、塗布層が乾燥する間に発生するひび割れの発生を効果的に防止することができる。即ち、上記塗布液が塗布されたと同時に、あるいは塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に架橋剤溶液が塗布層内に浸透し、塗布層内の水溶性樹脂と速やかに反応し、水溶性樹脂を高分子化（硬化）させることにより、塗布層の膜強度を即時に大幅に向上させる。

【0032】前記架橋剤としては、色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適なものを適宜選択すればよいが、中でも、架橋反応が迅速である点から、ホウ素化合物が好ましく、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5 ）、グリオキサール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート等が好適に挙げられる。中でも、速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に、水溶性樹脂としてポリビニルアルコールと組合わせて使用することがより好ましい。

【0033】水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシー-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-

【0044】前記ポリアミジンとしては、中でも、前記式（１）及び／又は（２）で表される繰り返し構成単位を２０～９０モル％含有するものが好ましく、製造上の

観点からは、20～85モル%がより好ましい。また、ポリアミジンを構成する前記式(3)～(6)で表される構成単位の割合としては、以下の範囲が好ましい。

【0045】即ち、前記式(3)で表される繰返し構成単位としては、0～20モル%が好ましい。前記式(4)で表される繰返し構成単位としては、0～70モル%含むことが好ましく、5～60モル%がより好ましく、5～50モル%が最も好ましい。また、前記式(4)で表される構成単位と前記式(1)及び/又は(2)で表される繰返し構成単位とのモル比〔(1)+(2)/(4)〕としては、一般に0.5～10.0が好ましい。前記式(5)で表される繰返し構成単位としては、0～70モル%が好ましく、5～60モル%がより好ましい。

【0046】前記式(3)で表される構成単位は、アクリロニトリルに比して高価なN-ビニル化合物に由来し、一般にそのままでは安定性が悪いため強酸を添加して前記繰返し構成単位(1)、(2)及び(5)のカチオン性単位に完全に中和しておくことが好ましい。

【0047】前記式(5)で表される繰返し構成単位もカチオン性単位であり、前記式(1)及び(2)で表される繰返し構成単位と同様、色材として用いる染料と相互作用し耐水性の向上に寄与すると考えられる。前記繰返し構成単位(1)、(2)及び(5)は、いずれも前記式(3)で表される構成単位より誘導されるものであり、従って、色材受容層の耐水性及び耐光性を十分に向上しうる点で、高分子中における前記式(3)で表される構成単位の多くが、前記式(1)及び(2)で表される繰返し構成単位として存在する態様が好ましい。

【0048】従って、ポリアミジンが、前記式(1)、(2)及び(5)で表される繰返し構成単位を有する場合、これらの全構成比としては、30モル%以上が好ましく、40～95モル%がより好ましい。また、前記式(5)で表される繰返し構成単位と前記式(1)及び/又は(2)で表される繰返し構成単位とのモル比〔(1)+(2)/(5)〕としては、0.5以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。

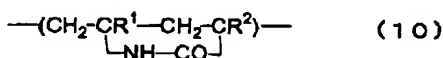
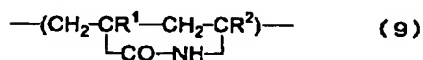
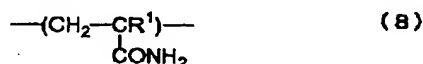
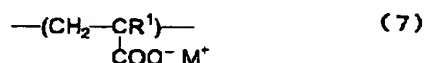
【0049】前記式(6)で表される繰返し構成単位のようなアニオン性の構成単位を含んでいてもよい。例えば、下記式(7)で表される繰返し構成単位が挙げられ、前記式(4)で表される繰返し構成単位の加水分解により生成できる。両性高分子とする場合には、アクリル酸、メタクリル酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、イタコン酸等のアニオン性モノマーを共重合させるのが有利である。この場合、該アニオン性モノマーの構成比としては、一般に0～20モル%が好ましく、0～10モル%がより好ましい。前記構成比が、20モル%以上であると、アニオン性が強くなり過ぎてア

ミジン構造に起因する効果が十分に発現されないことがある。

【0050】本発明に用いるポリアミジンの分子構造中には、前記式(1)～(6)及び下記式(7)で表される繰返し構成単位のほか、下記式(8)～(10)で表される繰返し構成単位を含んで構成されていてもよい。式(8)で表される繰返し構成単位は、前記式(4)で表される繰返し構成単位の加水分解によって生成できる。下記式(9)及び(10)で表される繰返し構成単位は、式(5)及び(8)で表される繰返し構成単位より生成できる。

【0051】

【化4】



〔式中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、M⁺は、陽イオンを表す。〕

【0052】前記ポリアミジンは、N-ビニルホルムアルデヒドとアクリロニトリルとを共重合させ、生成した共重合体を、通常水懸濁液として塩酸の存在下で加熱して置換アミノ基と隣接するシアノ基からアミジン単位を形成させることにより製造される。そして、共重合に供するN-ビニルホルムアルデヒドとアクリロニトリルとのモル比、及び共重合体のアミジン化条件を適宜選択することにより、各種組成のポリアミジンを製造することができる。

【0053】また、N-ビニルホルムアルデヒド等のN-ビニルカルボン酸アミド、アクリロニトリル及びジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩又は四級化物を用いて共重合した後、塩酸酸性によりN-ビニルカルボン酸アミド単位の加水分解とアクリロニトリルとの閉環反応によりアミジン基を生成させ、同一高分子内にアミジン基とジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド構造単位を有する高分子を得ることができる。具体的には、以下の通りである。即ち、前記単量体を用い、水溶液重合、逆層乳化重合、分散重合等の一般の重合法により共重合体を得た後、N-ビニルホルムアルデヒドに対して30～150モル%の塩酸を加え、30～100℃の下で加水分解反応及びアミジン化反応を行うことにより製造することができる。

【0054】前記ポリアミジンの分子量としては、1000～5000000が好ましく、5000～200000がより好ましい。前記分子量が、1000未満であると、耐水性のみならず、耐光性が十分に得られないことがあり、500000を超えると、塗布液の粘度が上昇して作業性が低下することがある。

【0055】本発明においては、上記ポリアミジンを単独で用いるほか、他の媒染剤と併用することもできる。他の媒染剤としては、アミド基、イミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、1級アンモニウム塩基、2級アンモニウム塩基、3級アンモニウム塩基、4級アンモニウム塩基より選ばれる少なくとも1種のカチオン基を含有する化合物であり、例えば、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カオチン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体等が挙げられる。

【0056】前記ポリアミジンの含有量としては、色材受容層の全固形分重量に対して、0.1～30重量%が好ましく、0.5～20重量%がより好ましい。前記含有量が、0.1未満であると、十分な耐水性が得られないことがあり、30重量%を超えると、インク吸収性が悪化することがある。

【0057】(他の成分)支持体上に設ける色材受容層には、耐光性をより向上させる観点から、他の成分として、紫外線吸収剤、酸化防止剤、1重項酸素クエンチャー等の耐光性向上剤を含有させることもできる。前記紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾールフェノール誘導体等が挙げられる。具体的には、α-シアノフェニル桂皮酸ブチル、o-ベンゾトリアゾールフェノール、o-ベンゾトリアゾール-p-クロロフェノール、o-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、o-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-tert-オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位又は6位のうち1ヵ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0058】また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキサリクアシッドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭

36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号等に記載されている。

【0059】蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号、同54-5324号等に記載されている。

【0060】前記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

【0061】同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

【0062】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2,2-ビ

ス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0063】前記耐光性向上剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。また、前記耐光性向上剤の添加量としては、色材受容層用の塗布液の0.01~10重量%が好ましい。この耐光性向上剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。

【0064】(支持体)支持体として使用できる材料としては、プラスチック等の透明材料を用いても、紙等の不透明な材料を用いてもよい。色材受容層の透明性を生かす上では、支持体は透明支持体または高光沢の不透明支持体であることが好ましい。前記透明支持体として使用可能な材料としては、透明でOHPあるいはバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐える性質を有する材料が好ましい。前記材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、そしてポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより好ましい。透明支持体の厚さとしては、特に制限はないが、取扱性の点で、50~200 μ mが好ましい。

【0065】高光沢の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142(紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って測定することにより求められる値である。

【0066】高光沢の不透明支持体としては、例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢の紙；ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、あるいはポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした高光沢の(表面カレンダー処理等を行なう)フィルム、あるいは上記各種紙、上記透明プラスチックフィルム又は白色顔料等含有プラスチックの表面に、白色顔料を含有するか、あるいは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられたフィルム等を挙げることができる。

【0067】さらに、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム(例、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成したカルシウム含有発泡PET)も挙げることができる。また、銀塩写真用支持体として一般的

に使用されているポリオレフィンコート紙(表面に白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体等)、金属蒸着層等が設けられた特種紙等も好適に使用できる。中でも、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられたポリエステル(好ましくはPET)フィルム、白色顔料含有ポリエステルフィルム、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルムが好ましい。不透明支持体においても、その厚さとしては特に制限はなく、取扱性の点で、50~200 μ mが好ましい。

【0068】支持体としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理を施したものを使用してもよい。

【0069】前記本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含有する色材受容層塗布液を塗布し、該塗布層の乾燥途中であって塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記塗布層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤とポリアミンとを含有する架橋剤溶液を付与した後、該架橋剤溶液を付与した塗布層を架橋させることにより形成できる。

【0070】以下、詳細に説明する。支持体上に、無機顔料微粒子及び水溶性樹脂を含む色材受容層塗布液を公知の塗布方法により支持体上に塗布する。前記色材受容層塗布液の調製方法について、無機顔料微粒子としてシリカ微粒子を用いた場合を一例に説明する。尚、下記濃度は一般的な一例であり、用いる無機顔料微粒子や、色材受容層の厚み等により適宜変更可能である。

【0071】色材受容層塗布液は、平均一次粒子径10nm以下のシリカ微粒子10~15重量%を水中(溶媒)に添加し、例えば、クレアミックス(エム・テクニク(株)製)等の高速回転湿式コロイドミルを用いて、好ましくは5000~20000rpm程度の高速回転の条件で10~30分間、均一分散が完了するまで分散させた後、シリカ微粒子に対し、所定のPB比となる量のポリビニルアルコール(水溶性樹脂)を含有する水溶液を加え、更に同様の条件で分散を行うことにより調製できる。得られた色材受容層塗布液は均一ゾルであり、これを下記塗布方法により支持体上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する透明の色材受容層を形成することができる。

【0072】上記色材受容層を主に構成する無機顔料微粒子及び水溶性樹脂は、それぞれ単一素材よりなるものでもよいし、複数の素材の混合系でもよい。また、前記色材受容層は2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらの色材受容層の構成は、前述した範囲であれば互いに異なる構成を有したものの同士の組合わせであってもよい。

【0073】前記色材受容層塗布液には、無機顔料微粒子、水溶性樹脂及び溶媒のほか、必要に応じて公知の添加剤、即ち、帯電防止剤、媒染剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で添加することもできる。前記添加剤と

しては、例えば、粒子の分散性を高めるための各種の無機塩類、pH調整剤としての酸、アルカリ類、塗布適性や表面品質を高めるための各種の界面活性剤、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する、あるいは電子写真法において表面電気抵抗を調整するための、イオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子等、表面の摩擦特性を低減するための各種のマット剤、色材の劣化を抑制するための各種酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。さらに、分散性を損なわない範囲で媒染剤を添加してもよい。

【0074】前記塗布方法としては、公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロットドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等が挙げられる。

【0075】上記のように塗布層を形成した後、第1の乾燥工程として、色材受容層塗布液を塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前まで乾燥させる。ここで、塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前とは、通常、塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。このような恒率乾燥速度を示す期間については、化学工学便覧(p. 707~712、丸善株式会社発行、昭和55年10月25日)に記載されている。

【0076】この第1の乾燥工程では、特に、塗布層中の固形分濃度が15~40重量%となるように乾燥させることがこのましく、20~35重量%となるように乾燥させることがより好ましい。固形分濃度が15重量%未満(水分量が多い場合)であると、最終的に得られる色材受容層の表面がユズ肌状態となり、外観が損なわれるばかりか透明性も低下することがある。一方、固形分濃度が40重量%を超えるまで乾燥させると、色材受容層の表面に大きなひび割れを生ずることがある。

【0077】この第1の乾燥工程における乾燥は公知の方法で行うことができ、例えば、水分量を接触型、或いは、非接触型の水分計等で測定しながら乾燥を行ってもよく、予め乾燥ゾーン内の温度、温風の条件と、乾燥ゾーン内における滞留時間(シートの搬送条件)を設定し、同一条件下で連続的に乾燥処理を行ってもよい。乾燥条件は、色材受容層塗布液の塗布量により異なるが、通常40~150℃の温風を乾燥ゾーン内で0.5~5分間程度吹きつけることにより行われる。

【0078】次の工程として、色材受容層塗布液を塗布した層に、水溶性樹脂を架橋させる架橋剤とポリアミジンを含む架橋剤溶液を付与する。即ち、前記第1の乾燥工程を経て塗布層の水分量が所定量となった後、前記塗布層中に含有される水溶性樹脂を架橋させることができる。また、この段階でポリアミジンを導入すること

で、該ポリアミジンがカチオン性物質であることから、無機顔料微粒子との凝集を防止することができる。

【0079】前記架橋剤溶液は、塗布層内に浸透し、塗布層内の水溶性樹脂と速やかに反応し、水溶性樹脂を高分子化(硬化)させることにより、塗布層の膜強度を高速に、かつ大幅に向上させることができる。従って、色材受容層塗布液の乾燥時に発生するユズ肌現象や、ひび割れの発生を効果的に防止することができる。

【0080】架橋剤溶液は、架橋剤を溶媒としての水及び/又は有機溶媒に溶解して調製できる。該架橋剤溶液の架橋剤の濃度としては、0.05~10重量%が好ましく、0.1~7重量%がより好ましい。前記濃度が、0.05重量%未満であると、架橋反応が十分に起こらず、膜強度を十分に向上し得ないことがあり、10重量%を超えると、色材受容層塗布液の塗布面の外観が悪化することがある。

【0081】前記有機溶剤としては、各材料を溶解させるものを使用すればよく、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール;メチルエチルケトン等のケトン;酢酸エチル等のエステル;トルエン等の芳香族溶剤;テトラヒドロフラン等のエーテル及びジクロロメタン等のハロゲン化溶剤等が挙げられる。

【0082】既述の架橋剤のうち、ホウ素化合物を用いた場合には、形成画像の耐水性及び鮮やかさをさらに向上させる点で、架橋剤溶液中にさらにカチオン性ポリマー、カチオン性エマルジョン、カチオン性無機粒子、カチオン性シランカップリング剤等のカチオン性物質等を添加してもよい。ここで、カチオン性物質とは、分子内にアミド基、イミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、1級アンモニウム塩基、2級アンモニウム塩基、3級アンモニウム塩基、4級アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも1種のカチオン性基を有する化合物を指す。架橋剤溶液の付与に際し添加される前記カチオン性物質の添加量としては、0.1~5.0g/m²程度が好ましい。

【0083】カチオン性物質としては、例えば、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合物が挙げられ、中でも、その分子量が1000~20000程度のものが好ましい。前記分子量が、1000未満であると、画像の耐水性の向上効果が不十分となることがあり、20000を超えると、粘度が高すぎてハンドリング性が悪化することがある。

【0084】架橋剤溶液を付与する方法としては、公知の方法の中から適宜選択でき、例えば、色材受容層が形

成された支持体を架橋剤溶液中に浸漬する方法、架橋剤溶液を色材受容層上にスプレー塗布する方法、以下に示す公知の塗布方法により色材受容層上に塗布する方法等が挙げられる。前記塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等が挙げられる。中でも、色材受容層塗布液の塗布面の外観を損なわない点で、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等の、色材受容層にコーターが直接接触しない塗布方法が好ましい。

【0085】色材受容層に付与する架橋剤溶液の量としては、架橋剤換算で $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が一般的であり、中でも、 $0.05 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0086】上記のように塗布層に架橋剤溶液を付与した後、第二の乾燥工程として、該塗布層をさらに乾燥させ、硬化させて色材受容層を形成する。この場合の乾燥条件としては、形成される色材受容層の層厚、用いられる水溶性樹脂の種類、架橋剤の種類及び添加量等により変化するが、 $40 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 30$ 分間が一般的であり、中でも、 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 20$ 分間が好ましい。具体的には、以下の通りである。例えば、架橋剤として硼砂を使用する場合、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 下で、 $5 \sim 20$ 分間加熱することが好ましい。

【0087】また、塗布、乾燥後の色材受容層には、表面平滑性、透明性及び塗膜強度を向上させる目的で、例えば、スーパーカレンダ、グロスカレンダ等を用いて、加熱、加圧条件下でロールニップ間に通し加工を施すこともできる。しかし、上記処理は、色材受容層の空隙率を低下させ、インク吸収性を低下させるおそれもあるため、空隙率の低下が少ない条件を設定して行う必要がある。

【0088】色材受容層としては、インク吸収性等の色材受容性の観点から、三次元網目構造を有するような、高い空隙率を有するものが好ましく、具体的には、 $40 \sim 80\%$ の空隙率を有することがより好ましく、 $50 \sim 70\%$ の空隙率を有することが最も好ましい。前記空隙率が、 40% 未満であると、十分なインク吸収性が得られず、インクしみやインク溜まりを生じて、高解像度の画像が形成できないことがあり、 80% を超えると、色材受容層の層強度が低下し、ひび割れを生じ外観を損なうことがある。

【0089】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で $0.005 \sim 0.030 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.025 \mu\text{m}$ がより好ましい。前記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ポアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0090】また、色材受容層は、透明性に優れている

ことが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、 30% 以下であることが好ましく、 20% 以下であることがより好ましい。前記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0091】色材受容層の層厚としては、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があり、色材受容層の空隙率との関連で決定される。例えば、インク量が 8 nL/mm^2 で、空隙率が 60% の場合であれば、色材受容層の層厚としては、約 $15 \mu\text{m}$ 以上必要となる。従って、該層の層厚としては、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0092】本発明のインクジェット記録用シートにおいては、色材受容層と支持体との間に、接着性向上や、電気抵抗を調整する等の目的で、下塗層を設けてもよい。また、OHP用受像シートの場合には、色材受容層が設けられていない側の支持体表面、あるいは支持体の両方の表面に、光透過性を高めるための反射防止膜を設けてもよい。

【0093】本発明の受像シートは、支持体の一方の表面に色材受容層を有する態様のみならず、支持体の両方の表面に色材受容層を形成した態様のものであってもよい。両側に色材受容層を設けることは、受像シート自体のカールを抑制する点でも有効である。

【0094】上記製造方法により色材受容層を形成することにより、十分な空隙率を確保するために樹脂量に対し無機顔料微粒子を多量に用いた場合であっても、高い膜強度を有し、色材受容層のひび割れ等の面状故障を効果的に防止することができる。しかも、色材受容層の表面の光沢性を損なうことがなく、また層中の空隙率も高いため、インクの吸収性も向上し、インクしみやインク溜まりを効果的に抑制することができ、鮮明で高解像度の画像を形成することができる。

【0095】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、全て「重量部」及び「重量%」を表す。

【0096】（実施例1）

—支持体（RC紙）の作製—

LBKP100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300m1まで叩解し、エボキシ化ベンヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する絶乾重量比で添加し、長網抄紙機により秤量し 170 g/m^2 の原紙を抄造した。

【0097】前記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤（White

ex BB, 住友化学工業(株)製)を0.04%添加し、これを絶乾重量換算で 0.5 g/m^2 となるように前記原紙に含浸させ、乾燥した後、さらにキャレンダー処理を施して密度1.05に調整された基紙を得た。

【0098】得られた基紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理を行った後、熔融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ $19\mu\text{m}$ となるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「裏面」と称する。)。この裏面側の樹脂層にさらにコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(アルミナゾル100、日産化学工業(株)製)と二酸化ケイ素(スノーテックスO、日産化学工業(株)製)とを1:2の比(重量比)で水に分散した分散液を、乾燥重量が 0.2 g/m^2 となるように塗布した。

【0099】また、樹脂層を設けた上記原紙の、樹脂層の設けられていない側のフェルト面(表面)側に、コロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%(対ポリエチレン重量)、微量の群青、蛍光増白剤0.01%(対ポリエチレン重量)及びMFR(メルフローレート)3.8%(対ポリエチレン重量)を含有す

〔架橋剤溶液(1)の組成〕

・ 硼砂	・・・ 2部
・ 界面活性剤 (メガファックF-144D、大日本インキ化学工業(株)製)	・・・ 0.2部
・ ポリアミジン30%水溶液 (媒染剤; ハイマックスSC-700、ハイモ(株)製)	・・・ 3部
・ 水	・・・ 94.8部

【0102】—インクジェット記録用シートの作製—
上記より作製した支持体の表面(光沢性の熱可塑性樹脂層の表面)上に、エクストリュージョンダイコーターを用いて、前記色材受容層用塗布液(1)をその塗布量が 200 g/m^2 となるように塗布し、熱風乾燥機により 80°C (風速 3 m/sec)で3分間乾燥した。前記塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。この3分間の乾燥を終了した後、該塗布層を直ちに前記架橋剤溶液(1)

〔架橋剤溶液(2)の組成〕

・ 硼砂	・・・ 2部
・ 界面活性剤 (メガファックF-144D、大日本インキ化学工業(株)製)	・・・ 0.2部
・ ポリアミジン30%水溶液 (媒染剤; ハイマックスSC-700、ハイモ(株)製)	・・・ 15部
・ 水	・・・ 82.8部

【0104】(実施例3) 実施例1で用いた架橋剤溶液(1)に代えて、下記組成よりなる架橋剤溶液(3)を

〔架橋剤溶液(3)の組成〕

・ 硼砂	・・・ 2部
・ 界面活性剤 (メガファックF-144D、大日本インキ化学工業(株)製)	・・・ 0.2部
・ ポリアミジン30%水溶液	・・・ 30部

る低密度ポリエチレンを、熔融押出機を用いて厚さ $29\mu\text{m}$ となるようにコーティングし、光沢性の熱可塑性樹脂層を形成した。上記のようにして、原紙の表裏にそれぞれ樹脂層が形成された支持体(RC紙)を得た。

【0100】—色材受容層用塗布液(1)の調製—
平均一次粒子径 7 nm の無水シリカ微粒子(アエロジル300、日本アエロジル(株)製)12部と水88部とを混合し、高速回転式コロイドミル(クレアミクス、エム・テック社製)を用いて、回転数 10000 rpm で20分間分散した後、この無水シリカ微粒子の分散液82.5部に対して、1Nアンモニア水5.3部を添加し、さらにポリビニルアルコール(PVA-420、酸化度82%、重合度2000、(株)クラレ製)9%水溶液41.3部を添加し、前記同様の高速回転式コロイドミルを用いて回転数 10000 rpm でさらに20分間分散して、固形分重量10.7%の色材受容層用塗布液(1)を得た。

【0101】—架橋剤溶液(1)の調製—

下記組成の化合物を混合し、攪拌して架橋剤溶液(1)を得た。

中に1秒間浸漬して 20 g/m^2 の架橋剤溶液を付着させ、その後さらに 80°C 下で10分間乾燥させた。これにより、乾燥膜厚 $35\mu\text{m}$ の色材受容層を形成し、本発明のインクジェット記録用シート(1)を作製した。

【0103】(実施例2) 実施例1で用いた架橋剤溶液(1)に代えて、下記組成よりなる架橋剤溶液(2)を用いたこと以外、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(2)を作製した。

用いたこと以外、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(3)を作製した。

(媒染剤 ; ハイマックス SC-700, ハイモ (株) 製)

・ 水	・・・ 67.8部
-----	-----------

【0105】(実施例4) 実施例1で用いた架橋剤溶液(1)に代えて、下記組成よりなる架橋剤溶液(4)を

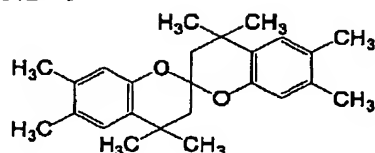
用いたこと以外、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(4)を作製した。

〔架橋剤溶液(4)の組成〕

・ 硼砂	・・・ 2部
・ 界面活性剤 (メガファック F-144D、大日本インキ化学工業(株)製)	・・・ 0.2部
・ ポリアミジン30%水溶液 (媒染剤; ハイマックス SC-700, ハイモ(株)製)	・・・ 15部
・ 下記化合物(1)の10%エタノール溶液	・・・ 5部
・ 水	・・・ 77.8部

【0106】

【化5】



化合物(1)

【0107】(実施例5) 実施例1で用いた架橋剤溶液(1)に代えて、下記組成よりなる架橋剤溶液(5)を用いたこと以外、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(5)を作製した。

〔架橋剤溶液(5)の組成〕

・ 硼砂	・・・ 2部
・ 界面活性剤 (メガファック F-144D、大日本インキ化学工業(株)製)	・・・ 0.2部
・ ポリアミジン水溶液 (媒染剤; PVAD-L, 三菱化学(株)製)	・・・ 20部
・ 水	・・・ 77.8部

【0108】(実施例6) 実施例1で用いた架橋剤溶液(1)に代えて、下記組成よりなる架橋剤溶液(6)を

用いたこと以外、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(6)を作製した。

〔架橋剤溶液(6)の組成〕

・ 硼砂	・・・ 2部
・ 界面活性剤 (メガファック F-144D、大日本インキ化学工業(株)製)	・・・ 0.2部
・ ポリアミジン水溶液 (媒染剤; PVAD-L, 三菱化学(株)製)	・・・ 20部
・ 下記化合物(1)(耐光性向上剤)の10%エタノール溶液	・・・ 5部
・ 水	・・・ 72.8部

【0109】(比較例1) 下記組成よりなる色材受容層用塗布液(2)を調製し、該塗布液を、市販の秤量80g/m²の原紙上にその乾燥塗布量が9g/m²となるよ

うにバーコーターを用いて塗布し、該塗布層を乾燥して色材受容層を形成し、インクジェット記録用シート(7)を作製した。

〔色材受容層用塗布液(2)の組成〕

・ 非晶質シリカ (平均一次粒子径5.9μm, ファインシール、トクヤマ(株)製)	・・・ 6.5部
・ 非晶質シリカ (平均一次粒子径8μm, ミズカシルP78D、水沢化学(株)製)	・・・ 3.5部
・ ポリビニルアルコール(R2150, (株)クラレ製)	・・・ 4.2部
・ 媒染剤(Arafix, 荒川化学(株)製)	・・・ 3.5部
・ 蛍光増白剤 (Whitex BB, 住友化学工業(株)製)	・・・ 3部

・水

・・・79.5部

【0110】(比較例2)下記組成よりなる色材受容層用塗布液(3)を調製し、該塗布液を、実施例1で作製した支持体の表面(光沢性の熱可塑性樹脂層の表面)上にその乾燥塗布量が 9 g/m^2 となるようにバーコータ

ーを用いて塗布し、該塗布層を熱風乾燥機により 80°C 下で10分間乾燥して乾燥層厚 $10\mu\text{m}$ の色材受容層を形成し、インクジェット記録用シート(8)を作製した。

〔色材受容層用塗布液(3)の組成〕

・ポリビニルアルコール20%水溶液
(PVA405, 鹸化度81%, (株)クラレ製) ・・・31.9部

・ポリビニルピロリドン10%水溶液
(PVP K-90, ISP社製) ・・・27.4部

・マット剤
(MX-1000 (PMMA粒子)4%水溶液, 綜研(株)製) ・・・0.7部

・メラミン樹脂
(スミレーズ#613の10%水溶液, 住友化学工業(株)製) ・・・4.1部

・アミン塩酸塩
(ACX-Pの5%水溶液, 住友化学工業(株)製) ・・・0.8部

・界面活性剤
(F-144Dの10%水溶液, 大日本インキ化学工業(株)製) ・・・1.8部

・水 ・・・33.3部

【0111】(比較例3)実施例1で用いた架橋剤溶液(1)に代えて、下記組成よりなる架橋剤溶液(7)を

用いたこと以外、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シート(9)を作製した。

〔架橋剤溶液(7)の組成〕

・硼砂 ・・・2部

・界面活性剤
(メガファックF-144D, 大日本インキ化学工業(株)製) ・・・0.2部

・ボリアリルアミン10%水溶液 ・・・15部
(媒染剤; PAA-10C, 東洋紡(株)製)

・水 ・・・82.8部

【0112】(比較例4)実施例1において、色材受容層用塗布液(1)の調製に用いた無機顔料微粒子を用いなかったこと以外、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シート(10)を作製した。

【0113】<性能評価>上記より得た本発明のインクジェット記録用シート(1)～(6)及びインクジェット記録用シート(7)～(10)のそれぞれについて、以下の評価を行った。評価結果は、下記表1に示す。

【0114】(光沢度)印画前の記録シートの色材受容層の表面における 60° 光沢度を、デジタル変角光沢度計(UGV-50DP, スガ試験機(株)製)にて測定した。

【0115】(インク吸収性)インクジェットプリンタ(PM-750C, セイコーエプソン(株)製)を用いて、各記録シートの色材受容層上にY(黄)、M(マゼンタ)、C(シアン)、K(黒)、B(青)、G(緑)及びR(赤)のベタ画像を印字し、その後(約10分後)、該画像上に紙を接触押圧し、インクの紙への転写の程度により下記基準に従って評価した。

〔基準〕

AA: 紙上へのインクの転写は認められなかった。

CC: 紙上へのインクの一部転写が認められた。

【0116】(耐水性)前記インク吸収性の評価と同様にして、Y(黄)、M(マゼンタ)、C(シアン)、K(黒)、B(青)、G(緑)及びR(赤)のベタ画像を印字し、3時間放置した後、水中に1分間浸漬し、インクの水の中への流出程度を目視により下記基準に従って評価した。

〔基準〕

AA: 染料の流出は全く認められなかった。

BB: 全体的に染料の流出が認められ、徐々に画像の色濃度が低下した。

CC: 水中へ染料がほぼ完全に流れ出てしまった。

【0117】(耐光性)前記インク吸収性の評価と同様にして、Y(黄)、M(マゼンタ)、C(シアン)、K(黒)、B(青)、G(緑)及びR(赤)のベタ画像を印字した後、 365 nm 以下の波長領域の紫外線をカットするフィルムを通して、Xenonweatherometer Ci65A(ATLAS社製)を用いて、 25°C 、32%RHの環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その後、ランプを消した状態で、 20°C 、91%RHの環境条件下に1時間放置するサイクルを96時間行つて、画像の各色濃度の褪色の程度を目視により下記基準に従って評価した。

〔基準〕

- ◎： ほとんど褪色は認められなかった。
 ○： 僅かに褪色が認められた。
 △： かなりの褪色が認められた。
 ×： 褪色の程度が著しかった。

【0118】(色材受容層の面状)色材受容層の面状
 (外観)を目視で観察し、下記の基準に従い評価した。

〔基準〕

- ： 面状故障は全く認められず、良好であった。
 △： 若干面状故障が認められた。
 ×： ひび割れ等の面上故障が顕著に認められた。

【0119】

【表1】

	色材受容層用塗布液			架橋剤溶液			支持体	光沢度 [%]	インク 吸収性	耐水性	耐光性	面状
	無機顔料 微粒子	水溶性 樹脂	耐光性 向上剤	媒染剤	架橋剤							
実施例1	シリカ微粒子	PVA	無	ポリアミジン(*1)	珪砂	(*)3	RC紙	45	AA	AA	○	○
実施例2	シリカ微粒子	PVA	無	ポリアミジン(*1)	珪砂	(*)3	RC紙	43	AA	AA	○	○
実施例3	シリカ微粒子	PVA	無	ポリアミジン(*1)	珪砂	(*)3	RC紙	40	AA	AA	○	○
実施例4	シリカ微粒子	PVA	有	ポリアミジン(*1)	珪砂	(*)3	RC紙	39	AA	AA	◎	○
実施例5	シリカ微粒子	PVA	無	ポリアミジン(*2)	珪砂	(*)3	RC紙	46	AA	AA	○	○
実施例6	シリカ微粒子	PVA	有	ポリアミジン(*2)	珪砂	(*)3	RC紙	41	AA	AA	◎	○
比較例1	非晶質シリカ	PVA	無	ポリアミジン(*1)	—	—	原紙	5	AA	BB	×	△
比較例2	PMMA粒子	アクリル樹脂	無	ポリビニルピロリドン	—	—	RC紙	70	CC	CC	△	×
比較例3	シリカ微粒子	PVA	無	ポリアリルアミン	珪砂	(*)3	RC紙	41	AA	CC	×	△
比較例4	—	PVA	無	ポリアミジン(*1)	珪砂	(*)3	RC紙	70	CC	CC	○	△

(*)1 ハイマックス SC-700(ハイモ(株)製)

(*)2 PVAD-L(三菱化学(株)製)

(*)3 塗布層が減率乾燥速度を示す前に、架橋剤溶液を付与

【0120】上記表1の結果から、無機顔料微粒子、水溶性樹脂、架橋剤及び媒染剤としてポリアミジンを含み、かつ塗布層が減率乾燥速度を示す前に架橋剤溶液を付与し硬化してなる色材受容層が塗設された、本発明のインクジェット記録用シート(1)～(6)では、面状故障がなく、表面光沢性に優れると共に、良好なインク吸収性を示し高解像度で高濃度な画像が形成できた。しかも、その形成画像は、光照射下でも褪色を生じ難く高い耐光性を有し、十分な耐水性をも有していた。

【0121】一方、色材受容層に媒染剤としてポリアミジンを用いなかったインクジェット記録用シート(7)～(9)では、十分な耐光性を確保することができず、しかも、有機微粒子を用い、塗布層の架橋を特定の乾燥状態で行わなかったインクジェット記録用シート(8)では、インク吸収性の点で大きく劣っていた。また、原紙上への塗布のみにより形成したインクジェット記録用シート(7)では、十分な光沢性を得ることができず、塗布層が減率乾燥速度を示す前に架橋剤溶液を付与し硬

化させたインクジェット記録用シート(9)よりも劣っていた。さらに、上記色材受容層を架橋させていないインクジェット記録用シート(7)及び(8)では、面状故障が見られるほか、耐水性にも劣っていた。無機顔料微粒子を含有しないインクジェット記録用シート(10)では、インクジェット記録用シート(1)と同様にして作製したものの、インク吸収性の点で大きく劣っており、耐水性も十分でなかった。

【0122】

【発明の効果】本発明によれば、ひび割れ等の発生がなく強固で、かつ高い表面光沢性を有すると共に、良好なインク吸収性を有し高解像度で高濃度な画像が形成できるインクジェット記録用シートを提供することができる。また、太陽光や蛍光灯等の光照射下でも変色や褪色を生じない高い耐光性を有し、耐水性にも優れる画像を形成しうるインクジェット記録用シートを提供することができる。